

## DE3741158

Publication Title:

Polymers with a high rate of absorption for aqueous liquids

Abstract:

Water-soluble or water-dilutable natural or synthetic polymers with a marked capacity for absorbing water and aqueous fluids are obtained by an agglomeration of a fine-particle powdered starting material by means of a solution or dispersion of an agglomerating agent in water, an organic solvent miscible or immiscible with water or a mixture of water and an organic solvent of this type, and if necessary other agglomerating additives. Also described are the process for preparing them and their use as absorbants, disposable sanitary products, for example diapers and sanitary napkins, containing a polymer as described in claim 1 as an absorbant for body fluids such as water and/or urine.

---

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 3741158 A1**

(21) Aktenzeichen: P 37 41 158.6

(22) Anmeldetag: 4. 12. 87

(43) Offenlegungstag: 15. 6. 89

(51) Int. Cl. 4:

**C08J 3/12**

B 01 J 20/28

B 01 J 20/26

B 01 J 20/24

A 41 B 13/02

A 61 F 13/18

// B01J 20/30

**DE 3741158 A1**

(71) Anmelder:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,  
DE

(74) Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

(72) Erfinder:

Chmelir, Miroslav, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;  
Stukenbrock, Karl-Heinz, 4054 Nettetal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Polymerisate mit hoher Aufnahmgeschwindigkeit für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung als Absorptionsmittel

Die Erfindung betrifft wasserlösliche oder wasserquellbare natürliche oder synthetische Polymerisate mit hohem Absorptionsvermögen für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, erhältlich durch Agglomeration eines feinteiligen, pulverförmigen Ausgangsmaterials mittels einer Lösung oder Dispersion eines Agglomerierungshilfsmittels in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittels oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren noch agglomerierend wirkenden Zusätzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Absorptionsmittel.

**DE 3741158 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymere, die Wasser und wäßrige Flüssigkeiten schnell aufnehmen, die z. B. in absorbierenden Wegwerferzeugnissen für Hygieneartikel (Windeln und Damenbinden) und andere medizinische Zwecke, oder auch als wasserspeichernde Bodenverbesserungsmittel eine Verwendung finden, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten.

In den letzten Jahren wurde eine Anzahl verschiedener Polymere entwickelt, die hohes Absorptionsvermögen für Wasser und Körperflüssigkeiten aufweisen. Die meisten Produkte wurden auf Stärkebasis, wie z. B. Stärke-Acrylnitril-Pfropfpolymerisate (US-PS 39 97 484; 36 61 815; 41 55 888; 39 35 099), gelatinisierte Stärkederivate (DE-OS 27 02 781) oder auf Cellulosebasis, wie Derivate von Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose (JP-PS 77/1 25 481), Carboxymethylcellulose (BE-PS 8 62 130; GB-PS 11 59 949) und auf Polysaccharidbasis (DE-OS 26 50 377) hergestellt. Zu den vollsynthetischen, in zahlreichen Patenten beschriebenen Absorptionsmitteln gehören vernetzte Polymere und Copolymeren auf Acryl- oder Methacrylsäurebasis (DE-OS 24 29 236; DE-OS 26 14 662; US-PS 40 18 951; US-PS 39 26 891; US-PS 40 66 583; US-PS 40 62 817; DE-OS 27 12 043; DE-OS 15 26 53 135; DE-OS 26 50 377; DE-OS 28 13 634), Maleinsäurederivate (US-PS 40 41 228) oder Acrylamidopropansulfonsäurecopolymerisate (DE-PS 31 24 008).

Die bekannten Absorptionsmittel dieser Art sind praktisch wasserunlöslich, absorbieren im Gleichgewicht das Vielfache ihres Gewichts an Wasser, Urin oder anderen wäßrigen Lösungen, wobei die relativ niedrige Aufnahmgeschwindigkeit der wäßrigen Flüssigkeiten bisher nur eine untergeordnete Rolle spielte, und sie wurde nur in wenigen Patentschriften überhaupt erwähnt. So wird z. B. in der DE-OS 28 13 634 ein Acrylsäure/Acrylnitril/Stearylmethacrylat-Mischpolymerisat beschrieben, das innerhalb von 30 Sekunden das 30fache seines Eigengewichts an künstlichem Urin aufnimmt.

Gemäß DE-PS 31 28 100 kann die Beschleunigung der Flüssigkeitsaufnahme durch Zusatz von verschiedenen wasserlöslichen Substanzen wie Zuckern, Harnstoff oder Aluminiumsulfat erreicht werden.

Eine teilweise Verbesserung der Blautaufnahmgeschwindigkeit wurde nach den DE-OS 28 44 956 und EP-PS 00 09 977 dadurch erreicht, daß ein teilsynthetisches oder vollsynthetisches Absorptionsmittel in Pulverform nachträglich mit Polyethern (DE-OS 28 44 956) oder mit Fettalkoholen, Fettsäuren oder -estern (EP-PS 00 09 977), meistens gelöst in organischen Lösungsmitteln, behandelt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten als Absorptionsmittel eingesetzten Polymere hinsichtlich ihrer Aufnahmgeschwindigkeit für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten wie Urin oder Blut zu verbessern, sowie bei wasserlöslichen Polymeren die Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit zu erhöhen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Aufnahmgeschwindigkeit für Wasser und wäßrige Lösungen deutlich gesteigert werden kann, wenn ein feingemahlenes Polymer mit einer Kornverteilung < 0,2 mm, bevorzugt unter 0,1 mm und besonders bevorzugt unter 0,05 mm, nach üblichen Verfahren agglomeriert und dadurch ein gröberes Korn als es das ursprüngliche Produkt hatte, erzielt wird, wobei bei dem agglomerierten Polymer eine Kornverteilung von 0,1 bis 0,5 und besonders von 0,2 bis 1,0 mm bevorzugt wird. Es ist aber auch möglich, Endprodukte mit Teilchen, die größer als 1 mm sind, herzustellen.

Die Agglomeration wird bevorzugt mit einer wäßrigen Lösung oder einem wasserhaltigen Gemisch des Agglomerationshilfsmittels durchgeführt, indem das Agglomerationshilfsmittel auf geeignete Weise feinverteilt mit dem zu agglomerierenden Polymer zusammengebracht wird. Bevorzugt wird das Agglomerationshilfsmittel in wäßriger Lösung oder Dispersion auf das zu agglomerierende Polymer aufgesprührt, während dieses in Bewegung gehalten wird. Das Agglomerationshilfsmittel kann aber auch in einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen Lösungsmittel gelöst oder dispergiert werden. Sehr gut hierfür ist die Wirbelschicht geeignet, die mittels eines geeigneten Inertgases, vorzugsweise Luft, betrieben werden kann. Die Luft wird dabei vorteilhaft gleich erwärmt, um das Wasser aus dem System zu entfernen und das Agglomerat zu trocknen. Apparativ hat sich für die Durchführung des Verfahrens ein Wirbelschichttrockner als besonders vorteilhaft herausgestellt. Die einzelnen Verfahrensparameter wie aufgegebene Polymerisatmenge, Luftmenge, Menge des Agglomerationshilfsmittels und Lufttemperatur sowie Dauer der Agglomeration behandlung lassen sich durch einfache Versuche ermitteln.

Die Agglomeration kann auch in einem Mischer, der mit einer Einrichtung zur Besprühung und mit rotierendem Mischwerkzeug, das mit Leitschaufeln, die die Wände des Mischers gründlich abstreifen, ausgerüstet ist, durchführen. Nachdem eine bestimmte Drehzahl des Rührwerks erreicht wird, werden beim Austreten der rotierenden Leitschaufeln des Mischwerkzeuges aus der Gutmasse die einzelnen Körnchen herausgeschleudert, und es wird auf diese Weise ein Pulverfließbett gebildet. In diesem Stadium erfolgt die Aufsprühung des dispergierten oder gelösten Agglomerationshilfsmittels mit einer Düse. Das Gerät kann bei Raumtemperatur oder bei vorhandenem Heiz- oder Kühlmantel bei höheren oder niedrigeren Temperaturen betrieben werden.

Als Polymere, die man auf diese Weise agglomerieren kann, sind sowohl die wasserlöslichen und wasserquellbaren Polymeren auf der Basis von Polysacchariden, wie Cellulose, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose, Stärke und Stärkederivate und Pflanzengummi (Xanthangummi, Alginäure) und ihre Salze als auch die Polymeren oder Copolymeren auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure oder (Meth-)Acrylsäurederivaten geeignet, wobei es sich hierbei in erster Linie um die Homo- oder Copolymeren der Acryl-, Methacryl-, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, der Salz dieser Säuren, des Acryl- oder Methacrylamids untereinander oder mit Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat handelt. Die vorstehenden Polymeren können auch durch einen mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein, damit sie in Wasser nur quellbar, aber nicht löslich sind. Alle diese Polymeren werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Als Agglomerationshilfsmittel kann das Ausgangsmaterial selbst, d. h. die wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymere, auf synthetischer oder natürlicher Grundlage (Polysaccharidbasis in gelöstem oder aufgequollenem Zustand) verwendet werden. Beispiele für solche wasserlösliche oder wasserquellbare Polymere auf

natürlicher Basis sind Stärke, insbesondere Maisstärke, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose, Stärke und Stärkederivate und Pflanzengummi (Xanthangummi, Alginäure) und ihre Salze als auch auf synthetischer Basis die Polymeren oder Copolymeren auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure oder (Meth)-Acrylsäurederivaten wie die Homo- oder Copolymere der Acryl-, Methacryl-, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, der Salze dieser Säuren, des Acryl- oder Methacrylamids untereinander oder mit Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat sowie Polyvinylalkohol. Die vorstehenden Polymeren können auch durch einen mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein, damit sie in Wasser nur quellbar, aber nicht löslich sind.

Es können aber auch nieder- oder hochmolekulare Polymere, die als Emulsionspolymere in einer wäßrigen Dispersion in Form der durch Emulgator solubilisierten winzigen kugelförmigen Partikel vorhanden sind, verwendet werden, wobei beide Emulsionsformen "Öl-in-Wasser" (für wasserunlösliche Polymere) sowie "Wasser-in-Öl" (für wasserlösliche Polymere) möglich sind. Die Ölphase besteht bekanntlich meist aus mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe z. B. Hexan, Toluol).

Beispiele für Polymere, die Öl-in-Wasser-Emulsionen bilden können, sind Polymerisate von Butadien, Styrol, Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinyl- und Vinylidenchlorid, Alkylacrylate und -methacrylate und Copolymerisate von diesen Monomeren untereinander sowie auch mit Methylstyrol, Isobutylen oder Äthylen.

Als Beispiele für Polymere, die in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden, können die schon o. a. wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisate bzw. Copolymerisate auf Basis von (Meth)-Acrylsäurederivaten, die unvernetzt oder auch vernetzt sein können.

Darüber hinaus kann man auch andere Substanzen, die zur Agglomeration befähigt sind, verwenden. So können als Agglomierungshilfsmittel auch solche Produkte verwendet werden, die gemäß DE-PS 31 28 100 zur Verbesserung der Flüssigkeitsaufnahmgeschwindigkeit den Polymerisaten zugesetzt werden.

Zur Ermittlung der Aufnahmgeschwindigkeit wird die Aufnahme von Modellurin nach dem Demand-Absorbency-Test (W.F. Schlauch, Vortrag Index 1978, Amsterdam) durchgeführt und die Aufnahmgeschwindigkeit nach 60 Sekunden sowie die Maximalaufnahme und Retention nach 2 bzw. 40 Minuten ermittelt. Das Meßgerät besteht aus einer Bürette, die mit der Modellurinlösung (2,0% Harnstoff, 0,9% NaCl, 0,1% MgSO<sub>4</sub> und 0,06% CaCl<sub>2</sub> aufgelöst in destilliertem Wasser) gefüllt ist, und einem Probetisch, der mit einer an die Meßbürette angeschlossenen Öffnung für den Modellurinlösungsaustritt vorgesehen ist. Auf dem mit einem dünnen Vlies (10 x 13,5 cm) bedeckten Probetisch wird 0,5 g des erfundungsgemäßen Produkts vermischt mit 5 mg Aerosil 200 in Form einer kreisrunden Fläche von 4,5 cm Durchmesser, zentrisch über dem Flüssigkeitsaustritt, gleichmäßig aufgestreut. Durch Schließen des Schlauches und leichte Druckgebung wird der Kontakt der Modellurinlösung mit dem Pulverprodukt hergestellt, so daß die Modellurinlösung durch das erfundungsgemäße Produkt absorbiert werden kann. Die absorbierende Menge der Modellurinlösung wird nach 60 Sekunden und nach 20–30 Minuten der erste Maximalwert abgelesen. Anschließend wurde die Retention durch Belastung des gequollenen Geles mit einem Gewicht von 10 g/cm<sup>2</sup> ermittelt; die Zeit der Belastung betrug 5 Minuten. Die ermittelten 60-Sekunden-, Maximal- und Retentionswerte sind in den Beispielen tabellenweise zusammengefaßt.

Als weitere Methode zur Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahmgeschwindigkeit während kurzer Zeit wurde ein Teebeuteltest durchgeführt, wobei die Flüssigkeitsaufnahme von 0,2 g Prüfsubstanz ohne Aerosilzusatz in einem Teebeutel nach 15 Sekunden gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Produkt umgerechnet wurde.

#### Beispiele 1 bis 7

Die Agglomeration des pulverigen Polymerisats wurde in einem Wirbelschichtbettorschichttrockner durchgeführt. Das Gerät besteht aus einem vertikalen konischen Metallzylinder, der am unteren Ende mit einem Siebboden abgeschlossen und einer Einrichtung zum Einsaugen von Luft versehen ist. Das zu behandelnde körnige Produkt wird in diesem Zylinder von einer regulierbaren Luftmenge durchströmt, bis die einzelnen Körnchen in Bewegung geraten, wodurch das Fließ- oder Wirbelbett gründlich durchgemischt wird. In diesem Stadium erfolgt die Aufsprühung des gelösten Agglomierungshilfsmittels mit Hilfe einer Düse. Die Menge des Hilfsstoffes, der Luftmenge sowie die Lufttemperatur können in bestimmten Grenzen variiert werden.

Für die Beispiele 1 bis 7 wurde das Gerät jeweils mit 1000 g feingemahlener pulvriger, teilweise vernetzter Polyacrylsäure, mit 90 Gew.-% Kornanteil unter 90 µm und einer Modellurinaufnahmgeschwindigkeit von 15 ml/g (DAT-60-sec-Wert) gefüllt und auf 110°C mit durchströmender Luftmenge erwärmt. Danach wurde das Polymerisat im Wirbelbett innerhalb von 5–15 Minuten durch Aufsprühen der wäßrigen Lösungen von niedermolekularen Polyacrylsäuren agglomeriert. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Es wurde eine Ausbeute an den agglomerierten Partikeln von 89–95 Gew.-% der Kornfraktion 90–630 µm erhalten, wobei das agglomerierte Produkt eine Verbesserung der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit (DAT-60-Sec-Wert) von 15 bis auf 230 ml und mehr zeigte.

Tabelle 1

## Agglomeration mit niedermolekularen Polyacrylsäuren

5	Bei- spiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte mit 0,5% Aerosil			Kornverteilung (μm)		
					60 sec	Max	Ret	<90	90–630	>630
10	1	Polyacrylsäure $M_v$ 90 000 g/mol	0,57	9,4	21,3	46,1	24,4	6,5	93,5	0
	2	desgl.	0,29	9,7	21,6	44,1	25,0	6,5	93,5	0
15	3	Polyacrylsäure $M_v$ = 45.000 g/mol	1,14	10,0	19,0	46,2	26,1	10,0	88,8	1,2
	4	desgl.	0,57	10,0	23,8	47,6	25,0	9,5	90,5	0
20	5	Polyacrylsäure $M_v$ = 14 000 g/mol	0,25	19,7	20,4	48,0	25,5	9,2	90,8	0
	6	desgl.	0,5	19,5	20,4	48,4	25,8	8,1	91,9	0
25	7	desgl.	1,0	19,0	20,4	43,7	24,7	5,1	94,9	0
	Vergleich Ausgangsstoff	–	–	15,3	42,5	24,8	90	10	0	

## Beispiele 8 bis 12

30 Im gleichen Gerät wurde das feingemahlene Polymerisat wie in Beispielen 1 bis 7 aber mit anderer Kornverteilung (88 Gew.-% Kornanteil unter 150 μm, s. Tabelle 2) bei 120°C Lufttemperatur mit wäßriger Lösung von hochmolekularen Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat ( $M_v = 8 \times 10^6$  g/Mol) mit und ohne Natriumchloridzusatz agglomert. Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 150–850 μm von 53 bis 90 Gew.-% erhalten sowie eine Verbesserung der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 2

## Agglomeration mit hochmolekularem Acrylamid/Acrylsäure Copolymerisat (Praestol 2995) ohne und mit Zusatz von Natriumchlorid

40	Bei- spiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte mit 0,5% Aerosil			Kornverteilung (μm)			
					60 sec	Max	Ret	<45	45–150	150–850	>850
45	8	Praestol 2995	0,01	10,0	23,0	50,8	25,7	1,0	6,2	90,3	2,5
	9	desgl.	0,025	25,0	23,0	47,2	24,6	0,5	35,1	62,2	0,5
50	10	desgl.	0,05	50,0	22,6	–	–	2,0	29,5	67,3	1,2
	11	Praestol 2995 NaCl	0,05 0,25 } 0,25 }	25,0	25,2	50,7	25,1	3,2	34,3	53,5	8,9
55	12	Praestol 2995 NaCl	0,05 0,50 } 0,50 }	25,0	16,8	47,8	25,8	1,3	41,3	57,1	0,3
	Vergleich Ausgangsstoff	–	–	15,8	48,6	24,7	8,0	80,0	12,0	0	

## Beispiele 13 bis 15

60 Ein feingemahnes Acrylsäurecopolymerisat mit einem sehr niedrigen Vernetzungsgrad und 100 Gew.-% Kornanteil unter 90 μm (Modellurinaufnahmegeschwindigkeit DAT-60-sec-Wert von 2,2 ml/g) wurde bei 120°C mit wäßriger Lösung von hochmolekularem Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat ( $M_v = 8 \cdot 10^6$  g/mol) agglomeriert und anschließend mit wäßriger Lösung von Aluminiumsulfat bei gleicher Temperatur besprüht. Nach dieser Behandlung stieg bei diesem Produkt die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit von 2,2 ml/min bis auf 12–14 ml/min, wobei eine Ausbeute an der Kornfraktion 90–630 μm von 72–85 Gew.-% erzielt wurde. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Agglomeration mit Praestol 2995 als Agglomerationshilfsmittel und mit nachfolgender Behandlung des Agglomerates mit Aluminiumsulfatlösung

5

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte mit 0,5% Aerosil			Kornverteilung ( $\mu\text{m}$ )			10
				60 sec	Max	Ret	<90	90–630	>630	
13	Praestol 2995 Alusulfat	0,03 0,58	20,0 10,0	11,9	48,0	35,7	14,7	84,6	0,7	
14	Praestol 2995 Alusulfat	0,04 0,58	20,0 10,0	14,5	46,5	33,4	16,6	75,4	8,0	15
15	Praestol 2995 Alusulfat	0,05 0,58	20,0 10,0	11,6	46,8	35,0	14,6	72,2	13,2	
Vergleich Ausgangsstoff		–	–	2,2	36,2	–	100	0	0	20

Beispiele 16 und 17

Ein feingemahlenes, teilvernetztes Acrylsäurecopolymersat mit 96 Gew.-% Kornanteil unter 90  $\mu\text{m}$  und Modellurinaufnahmgeschwindigkeit von 18 ml/g (15 sec, Teebeuteltest) wurde bei 50°C mit wässriger Lösung von niedermolekularer Polyacrylsäure ( $M_v = 6000$ ), in der gleichzeitig ein sehr feines gemahlenes, schwach vernetztes Polymerisat aufgequollen wurde, in gleichem Gerät wie in den vorherigen Beispielen agglomeriert. Die Lösung des Agglomerationshilfsmittels wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und unter Druck versprührt.

25

Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 90–300  $\mu\text{m}$  von 60 bis 65 Gew.-% und an der Kornfraktion von 300–800  $\mu\text{m}$  von ca. 24 Gew.-% erhalten. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

30

35

Tabelle 4

Agglomeration mit in Polyelektrolytlösung aufgequollenem, leicht vernetztem Polymerisat

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung ( $\mu\text{m}$ )				Teebeutel- test 15 Sekunden (ml/g)	40
				<90	90–300	300–800	>800		
16	Polyacrylsäure $M_v = 6000$	0,1							45
	Polyacrylsäure vernetzt	0,1	10	4,1	61,6	23,6	10,3	31	
17	Polyacrylsäure $M_v = 6000$	0,05							50
	Polyacrylsäure vernetzt	0,1	10	4,7	65,0	24,3	6,0	33	
Vergleich Ausgangsstoff		–	–	96	4	0	0	18	

Die agglomerierten Produkte zeigen deutlich höhere Flüssigkeitsaufnahmgeschwindigkeit, geprüft in einem Teebeuteltest (15 Sekunden Tauchzeit) als das nicht-agglomerierte Ausgangsprodukt.

55

Beispiele 18 und 19

Ein feingemahlenes, hochmolekulares, wasserlösliches Polyacrylamid mit 92 Gew.-% Kornanteil unter 90  $\mu\text{m}$  und Molekulargewicht von  $4 \cdot 10^6$  wurde bei 65°C mit wässriger Lösung von Polyacrylsäure im Wirbelschichttrockner agglomeriert.

60

Es wurde eine Ausbeute von 80–85 Gew.-% der Kornfraktion 90–300  $\mu\text{m}$  und 6–20 Gew.-% der Kornfraktion 300–800  $\mu\text{m}$  und 6–20 Gew.-% der Kornfraktion 300–800  $\mu\text{m}$  erhalten. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

65

Tabelle 5

## Agglomeration von hochmolekularem, wasserlöslichem Polymerisat

5

10

15

20

25

30

50

60

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung (µm)		
				<90	90–300	300–800
18	Polyacrylsäure $M_v = 8000$	0,03	10,0	8,6	85,0	6,3
19	Polyacrylsäure $M_v = 200\,000$	0,11	15,0	0,6	79,5	19,9
	<b>Ausgangsprodukt</b>	–	–	92	8	–

Bei der Herstellung von 0,1%igen Lösungen zeigte sich, daß die agglomerierten Produkte (Beispiel 18 und 19) sich sehr schnell, innerhalb von 20–30 Sekunden, in Wasser vollständig lösen. Im Gegensatz dazu löst sich das Ausgangsprodukt deutlich langsamer, bei der Herstellung der Lösung unter gleichen Bedingungen bilden sich Klumpen, und es werden 20–30 Minuten gebraucht, bis eine homogene Lösung entsteht.

## Beispiele 20 bis 22

25

30

35

50

60

## Beispiele 20 bis 22

Ein feingemahlenes, teilvernetztes Acrylsäurecopolymerisat mit 92 Gew.-% Kornanteil unter 90 µm und einer Modellaufnahmehgeschwindigkeit von 18 ml/g (Teebeuteltest, 15 sec) bei 90°C mit wässriger Lösung eines Agglomerationshilfsmittels (Stärke, Polyvinylalkohol) in gleichem Gerät wie in den vorherigen Beispielen agglomeriert. Die Lösung wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und unter Stickstoffdruck versprüht. Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 90–300 µm von 55–65 Gew.-% und an der Kornfraktion von 300–800 µm von 32–42 Gew.-% erhalten. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

## Agglomeration mit hydroxygruppenhaltigen Polymeren

40

45

50

60

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung (µm)			Teebeutel- test (ml/g)
				<90	90–300	300–800	
20	Maisstärke	0,075	15	0	66,3	32	1,1
21	Maisstärke	0,3	15	0	64,9	33	1,6
22	Polyvinylalkohol	0,4	15	0	56,1	42	1,4
	<b>Ausgangsprodukt</b>	–	–	92	8	0	18

## Beispiele 23 bis 26

Ein feingemahlenes Acrylsäurepolymerisat wie in den Beispielen 20–22 wurde bei 80°C im Wirbelbetttrockner mit Lösung einer wasserlöslichen Verbindung (Komponente B) gemäß DE-PS 31 28 100 besprüht. Die Lösung wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und mit Druckluft versprüht. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Agglomeration mit wasserlöslichen Verbindungen gemäß DE-PS 31 28 100 (Komponente B)

5

Bei- spiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung ( $\mu\text{m}$ )				Teebeutel- test (ml/g)
				<90	90–300	300–800	>800	
23	Aluminiumsulfat	0,4	15	0	63,8	27,4	7,8	34,6
24	Harnstoff	0,4	15	0	67,1	32,2	1,1	35,2
25	Citronensäure	0,4	15	0	78,1	21,2	0,2	35,7
26	desgl.	1,0	15	0	74,8	24,5	0	34,8
Ausgangsprodukt		–	–	92	8	0	0	18

## Beispiele 27–33

20

Ein feingemahlenes, teilvernetztes Acrylsäurecopolymerisat mit 91,5 Gew.-% Kornanteil unter 90  $\mu\text{m}$  und Modellurinaufnahmgeschwindigkeit von 18 ml/g (15 sec Teebeuteltest) wurde bei 40°C mit wäßriger Dispersion von Polyacrylsäureester oder Polyvinylacetat in gleichem Gerät wie in den vorherigen Beispielen agglomeriert. Die Dispersion des Agglomerationshilfsmittels, evtl. mit Wasser verdünnt, wurde mit einer Schlauchpumpe dosiert und unter Druck versprüht. Es wurde eine Ausbeute an der Kornfraktion 90–300  $\mu\text{m}$  von 50 bis 88 Gew.-% und an der Kornfraktion von 300–800  $\mu\text{m}$  von 10 bis 50 Gew.-% erhalten. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle 8 zusammengefaßt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 8  
Agglomeration mit wäbrigen Kunststoffdispersionen

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Kornverteilung ( $\mu\text{m}$ )			DAT-Werte (ml/g)			Treibfest 15-sec.Wert (ml/g)	
			Wasser- menge Gew.-%	<90	90-300	300-800	>800	60 sec		
27	Polyacrylsäureethylester <sup>1)</sup> 45%ige Dispersion in Wasser	4,5	—	0	57,6	40,5	1,6	29,1	49,4	26,5
28	desgl.	4,5	5,5	0	55,2	44,0	0,8	26,0	50,4	27,2
29	desgl.	2,2	2,8	0	70,1	29,5	0	29,1	50,4	27,0
30	Acrylsäureestercopolymer <sup>2)</sup> 55%ige Dispersion in Wasser	1,7	3,3	0	60,3	38,8	0,6	24,5	48,6	26,4
31	desgl.	3,3	6,7	0	48,3	50,0	1,7	24,5	48,4	26,8
32	Vinylacetat/Ethylen-Copolymerat <sup>3)</sup> 60%ige Dispersion in Wasser	2,5	2,5	0	88,6	10,3	0,7	25,6	48,4	25,9
33	desgl.	5,0	5,0	0	84,7	13,4	1,6	26,7	51,2	26,3
	Vergleich Ausgangsprodukt	—	—	91,5	8,5	0	0	15,8	48,6	26,2
									18	

<sup>1)</sup> Sarifan WRG®<sup>2)</sup> Acrylsäuremethylester/Acrylicsäurebutylester-Copolymerat (Estekoll HL 40®)<sup>3)</sup> Estekoll 60®

## Beispiele 34—38

Die Agglomeration des pulverigen Polymerisats wurde in einem Mischer mit rotierendem Mischwerkzeug durchgeführt. Das Gerät besteht aus einem vertikal oder horizontal gelegenen Metallzylinder (Volumen 6000 ml), dessen Mischwerkzeug mit Leitschaufeln, die die Wände des Mischers gründlich abstreifen, und einer Einrichtung zur Besprühung ausgerüstet ist. Nachdem eine bestimmte Drehzahl (300 Upm) des Rührwerks erreicht wurde, bildet sich beim Austreten der rotierenden Leitschaufeln des Mischwerkzeuges aus der herausgeschleuderten einzelnen Körnchen der Gutmasse ein Pulverfließbett auf der ganzen Länge des Metallzylinders. In diesem Stadium erfolgte die Aufsprühung des dispergierten oder gelösten Agglomerationshilfsmittels mit einer Düse. Das Gerät wurde bei Raumtemperatur betrieben.

Für die Beispiele 34 bis 38 wurde das Gerät jeweils mit 1000 g feingemahlener pulveriger, teilweise vernetzter Polyacrylsäure, die 88 Gew.-% Kornanteil unter 90 µm und ein Modellurinaufnahmevermögen von 16,5 ml/g (15 sec Teebeuteltest) hatte, gefüllt und unter Rührung bei Normaltemperatur innerhalb von 5—15 Minuten durch Aufsprühung der wäßrigen Lösungen und/oder Dispersionen agglominiert. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 9 zusammengefaßt. Es wurde eine gute Ausbeute an den agglomerierten Partikeln (84—99 Gew.-% der Kornfraktion 90—800 µm) erhalten, wobei das agglomerierte Produkt eine Verbesserung der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit (15 sec Teebeuteltest) von 16 (Ausgangsprodukt) auf 32 bis 45 ml/g zeigte.

Tabelle 9

Agglomeration mit in Polyelektrolytlösung aufgequollenem, leicht vernetztem Polymerisat in einem Draismischer

Bei- spiel	Zusatzstoff Agglomerationshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	Kornverteilung (µm)				Teeb. test 15-sec-Wert (ml/g)
				<90	90—300	300—800	>800	
34	a) Polyacrylsäure vernetzt b) Polyacrylsäure $M_v$ 8000	0,25 0,15 }	5,0	0	87,1	12,0	2,7	45,0
35	a) Polyacrylsäure vernetzt b) Polyacrylsäure $M_v$ 8000	0,50 0,30 }	10,0	0	55,3	28,6	19,0	41,0
36	a) Polyacrylsäure vernetzt b) Polyacrylsäure $M_v$ 8000 c) Polyacrylsäureester 55%ig in wäßriger Dispersion <sup>1)</sup>	0,48 0,30 0,25 }	4,75	0	57,2	32,4	11,9	32,0
37	a) Acrylamidopolymerisat <sup>2)</sup> 42%ige Dispersion in Iso- hexadekan	0,05	10,0	0	25,4	43,5	30,4	42,5
38	a) Acrylamidopolymerisat <sup>2)</sup> 42%ige Dispersion in Iso- hexadekan b) Isohexadekan	4,0 6,0	1,2 —	0 —	0 88,0	38,5 7,5	61,5 4,5	49,1 16,5
Vergleich Ausgangsprodukt		—	—	88,0	7,5	4,5	0	16,5

<sup>1)</sup> Estekoll HL 40

<sup>2)</sup> Acrylamid/N-(Dimethylaminopropyl)acrylamid-40/60-Copolymerisat

## Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder wasserquellbare natürliche oder synthetische Polymere mit hohem Absorptionsvermögen für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, erhältlich durch Agglomeration eines feinteiligen, pulverförmigen Ausgangsmaterials mittels einer Lösung oder Dispersion eines Agglomerationshilfsmittels in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren noch agglomerierend wirkenden Zusätzen.

2. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserquellbaren natürlichen oder synthetischen Polymeren mit hohem Absorptionsvermögen für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein feinteiliges, pulverförmiges Ausgangsmaterial des Polymers mittels einer Lösung oder Dispersion des Agglomerationshilfsmittels in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln oder einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren oder

nicht mischbaren organischen Lösungsmittels agglomeriert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ausgangsmaterial einer Korngröße von < 0,2 mm, bevorzugt < 0,01, insbesondere < 0,05 mm einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomeration mittels einer wäßrigen Lösung oder einer wasserhaltigen Dispersion des Agglomerierungshilfsmittels vorgenommen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomeration mittels einer wäßrigen Lösung oder einem wasserhaltigen Gemisch des Agglomerierungshilfsmittels vorgenommen wird.

10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomeration in der Wirbelschicht vorgenommen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomeration durch Aufsprühen der wäßrigen Lösung oder Mischung des Agglomerierungshilfsmittels vorgenommen wird.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial natürliche Polymere auf der Basis von Polysacchariden oder synthetischen Polymerisate auf der Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten einsetzt, die gegebenenfalls schwach vernetzt sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Agglomerierungshilfsmittel das zu agglomerierende Polymer selbst oder niedrig molekulare Polymere auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure einsetzt.

20 10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelschicht mit erwärmerter Luft betrieben wird.

11. Verwendung der Polymerisate nach Ansprüchen 1 bis 10 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten.

25

30

35

40

45

50

55

60

65